

超级微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定锂电用隔膜材料中铝、钙、镉等元素含量

1 前言

锂电池的结构中，隔膜是关键的内层组件之一。隔膜的性能决定了电池的界面结构、内阻等，直接影响电池的容量、循环以及安全性能等特性，性能优异的隔膜对提高电池的综合性能具有重要的作用。隔膜的主要作用是使电池的正、负极分隔开来，防止两极接触而短路，此外还具有能使电解质离子通过的功能。隔膜材质是不导电的，其物理化学性质对电池的性能有很大的影响。电池的种类不同，采用的隔膜也不同。对于锂电池系列，由于电解液为有机溶剂体系，因而需要有耐有机溶剂的隔膜材料，一般采用高强度薄膜化的聚烯烃多孔膜。

而隔膜中微量元素的含量对隔膜的性能至关重要，越来越多的客户开始重视隔膜中微量元素的检测，电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-OES）能同时测定隔膜中的多种元素，具有灵敏度高、检测下限低、稳定性好、消除背景干扰、可实现多元素同时测定等优点，广泛应用于各类原材料的化学元素检测。

本文采用 EXPEC 790S 超级微波消解，EXPEC 6500D 型 ICP-OES 对隔膜材料中铝、钙、镉、钴、铬、铜、铁、汞、钾、镁、锰、钠、镍、铅、锌元素含量进行测试。前处理简单易操作，测试实际样品具有较好的平行性和准确性，可以作为隔膜样品的多元素快速分析方法。

关键词：ICP-OES；超级微波；隔膜、锂电

2 实验部分

2.1 仪器

表 1 电感耦合等离子体发射光谱仪及超级微波

型号：EXPEC 6500D 型 ICP-OES	型号：EXPEC 790S 型超级微波化学工作站
	

表 2 电感耦合等离子体发射光谱仪参数

仪器参数	设定值
RF 功率 (W)	1150
雾化气流量 (L/min)	0.65
辅助气流量 (L/min)	1.00
冷却气流量 (L/min)	12.0
冲洗/分析泵速 (rpm)	50/50
观测方式	轴向
重复次数	3

2.2 试剂及标准品

试剂：优级纯硝酸、优级纯高氯酸、优级纯磷酸；

纯水：18.2 M Ω ·cm 去离子水；

标准溶液：Al、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Hg、K、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Zn1000 mg/L(国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

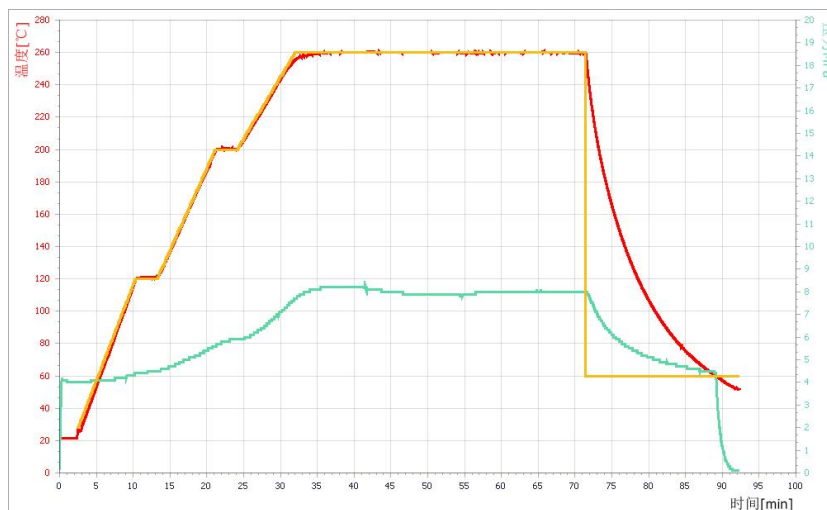
2.3 样品前处理

称取 0.1 g (精确到 0.0001g) 样品加入 8 位 30 mL 的 TFM 消解管中，避免粘壁。向消解管中加入 4mL 硝酸，1mL 高氯酸，3mL 磷酸超声 5min，120℃ 预热 30min 后，将消解管装入消解管架，转移至超级微波平台，按表 3 程序进行消解。消解程序完成后取出，再用超纯水定容至 25mL。

超级微波消解程序如下：

表 3 超级微波升温程序

序号	升温时间/min	目标温度/°C	保温时间/min
1	8	120	3
2	8	200	3
3	8	260	40
预加压：4 MPa			



注：黄色实线表示设定温度，红色曲线表示实际温度，绿色实线表示实际压力。

图 1 超级微波升温曲线

2.4 标准曲线

Al、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Hg、K、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Zn 配制 10mg/L 混合标准储备液，然后按照逐级稀释方式，采用 12% 的磷酸稀释液进行标液的配置，标准溶液浓度梯度见下表：

表 4 标准溶液浓度梯度（单位：mg/L）

分析元素	标准溶液浓度
Al/Ca/Cd/Co/Cr/Cu/Fe/Hg/K/Mg/Mn/Na/Ni/Pb/Zn	0/0.05/0.1/0.25/0.5/1.0/2.0

3、结果和讨论

3.1 标准曲线与检出限

针对分析样品选择合适分析线进行测定，待测元素线性相关系数均大于 0.9999，线性较好。并根据 ICP-OES 方法检出限标准定义，以空白试样连续分析 11 次所得测定值的 3 倍标准偏差所对应的浓度作为方法检出限，相关性系数及方法检出限结果见表 5。

表 5 测定元素分析线、相关系数及检出限

元素	分析谱线	线性相关系数	方法检出限 (mg/Kg)
Al	396.152	0.99994	0.693
Ca	393.366	0.99992	0.087
Cd	228.802	0.99998	0.441
Co	228.616	0.99998	0.965

Cr	283.563	0.99998	0.472
Cu	327.396	0.99998	0.862
Fe	259.940	0.99998	0.670
Hg	184.950	0.99999	2.96
K	766.490	0.99998	1.77
Mg	280.270	0.99998	0.025
Mn	257.610	0.99997	0.068
Na	589.592	0.99999	0.887
Ni	352.454	0.99993	0.852
Pb	220.353	0.99998	5.08
Zn	202.548	0.99997	0.378

3.2 加标回收率及精密度测定

将样品进行上机测试，并测定加标回收率。其加标回收均在 99.6%-109.0%。并平行测定 7 个加标后样品计算其精密度（RSD）其 RSD<2.5%，其测定结果稳定可靠，可用于隔膜中杂质含量的测定。

表 6 样品测定结果及加标回收率（n=7）

元素	测定值 (mg/Kg)	加标值 (mg/Kg)	加标后 (mg/Kg)	RSD(%)	加标回收率(%)
Al	N.D.	12.5	12.90	0.88	103.2
Ca	N.D.	12.5	13.58	0.35	108.6
Cd	N.D.	12.5	12.45	0.25	99.6
Co	6.50	12.5	19.59	0.52	104.7
Cr	N.D.	12.5	13.25	0.17	106.0
Cu	3.75	12.5	17.21	0.84	107.7
Fe	N.D.	12.5	13.50	0.57	108.0
Hg	N.D.	12.5	13.38	1.53	107.0
K	N.D.	12.5	13.63	2.12	109.0
Mg	3.50	12.5	17.04	0.45	108.3
Mn	N.D.	12.5	13.40	0.71	107.2

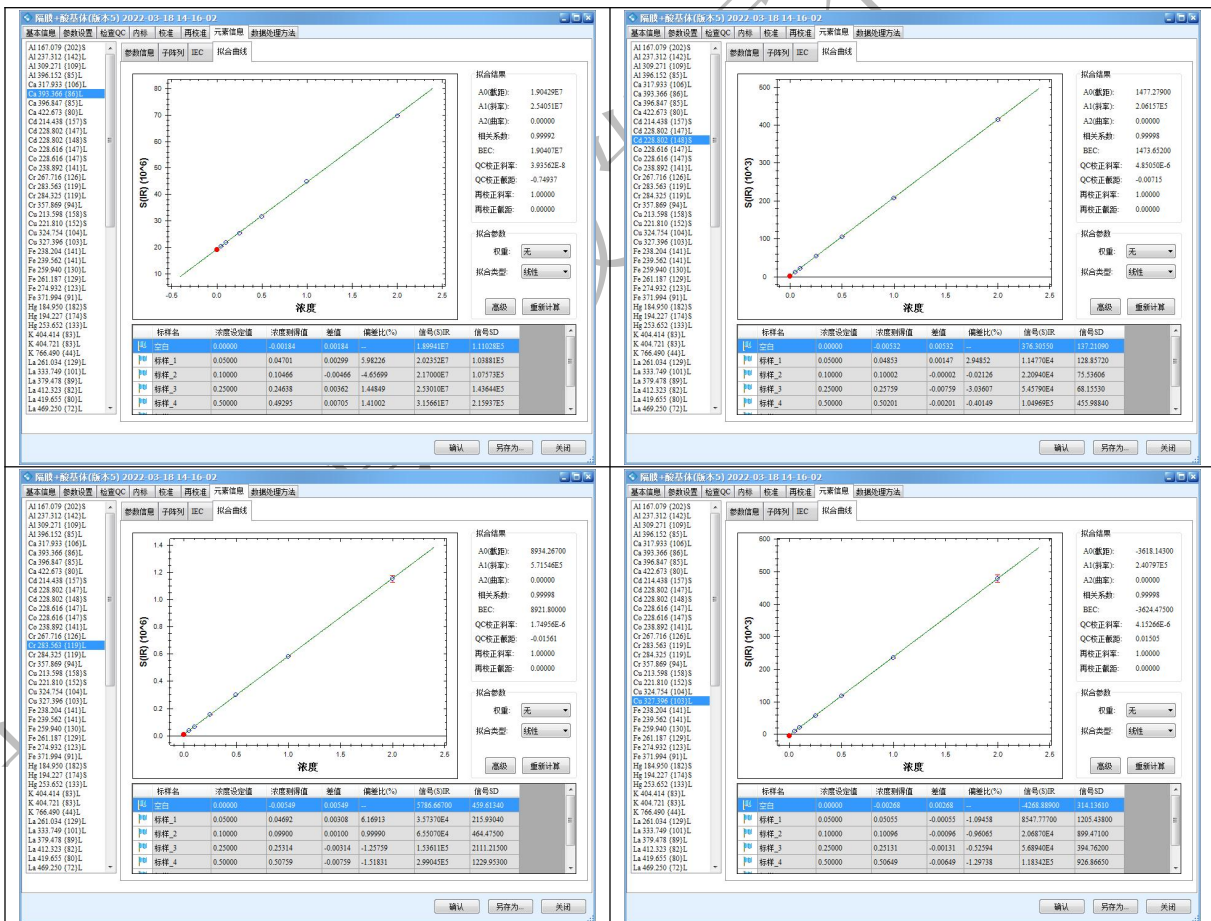
Na	42.25	50.0	93.80	1.78	103.1
Ni	N.D.	12.5	13.38	1.02	107.0
Pb	N.D.	12.5	12.96	1.25	103.7
Zn	95.25	50.0	147.7	0.86	104.9

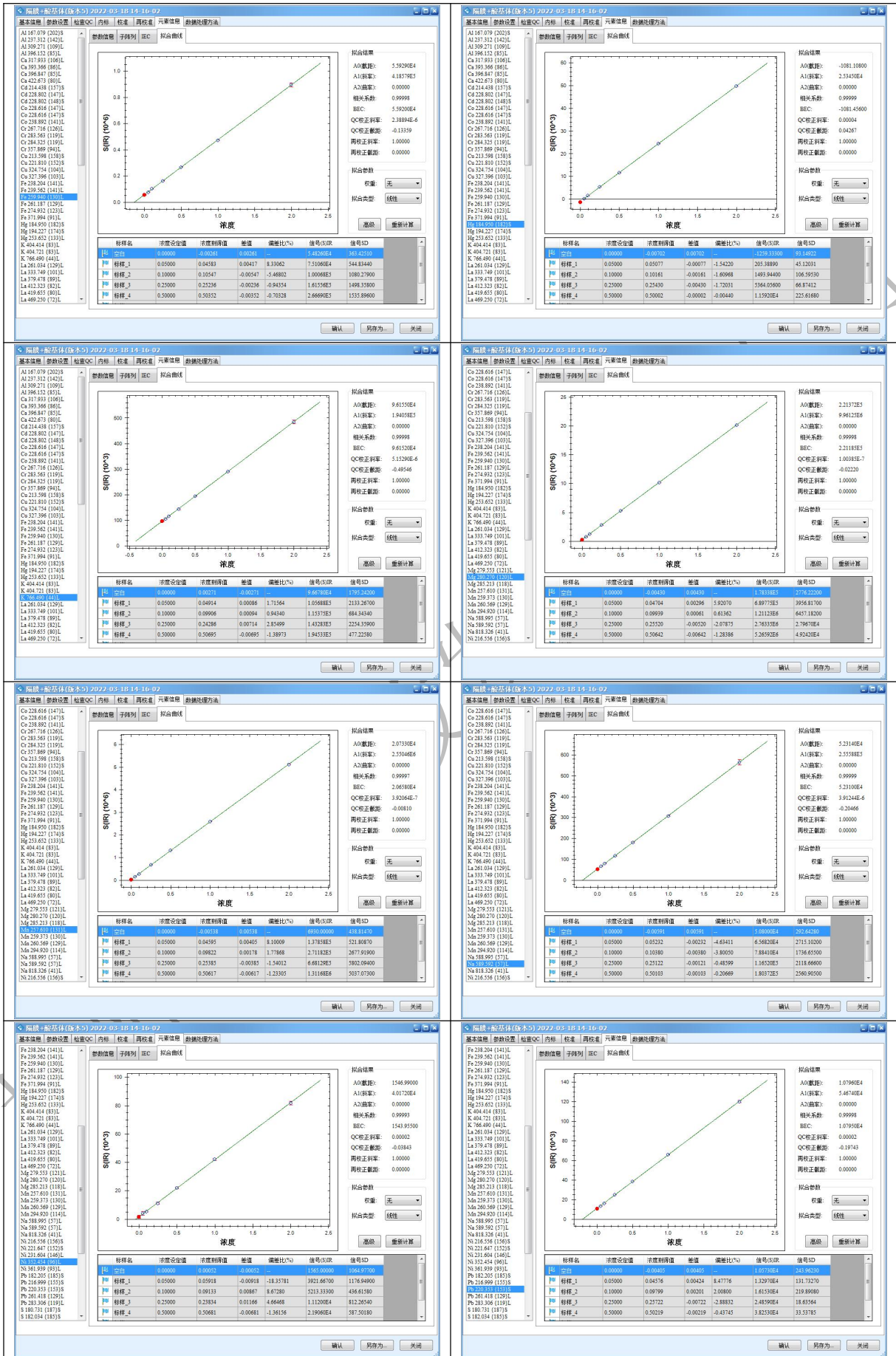
4、结论

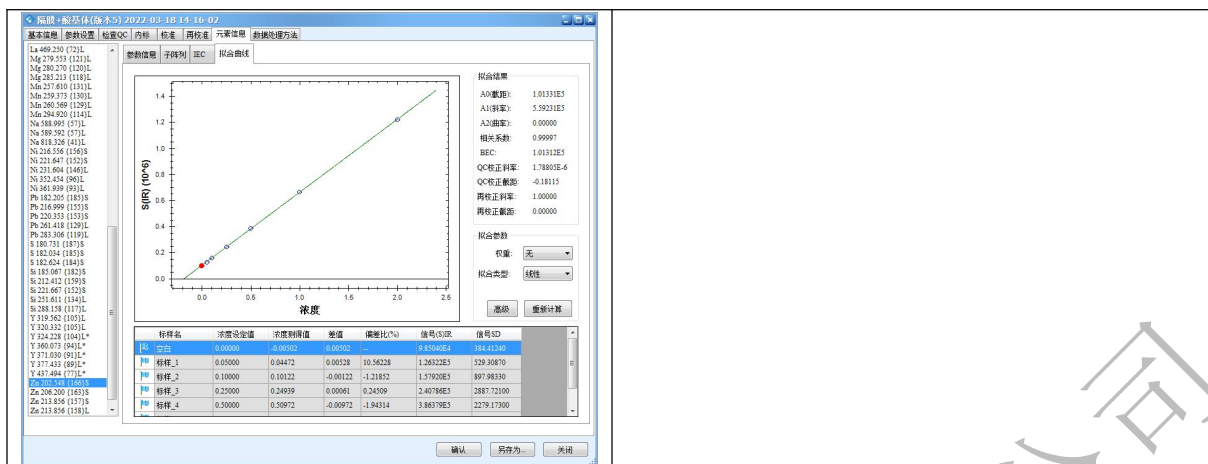
本实验建立了一种超级微波快速消解隔膜材料,采用 EXPEC 6500D 型 ICP-OES 测定 Al、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Hg、K、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Zn 元素含量的方法。从实验结果来看,所建立标准曲线的线性相关系数均大于 0.9999,测定标回收均在 99.6%~109.0%,RSD<2.5%,其测定结果稳定可靠,表明该方法可以应用于隔膜材料的多元素快速分析。

5、附录

5.1 标准曲线







附录

设备与耗材方案

一、EXPEC 6500D 标准进样系统配置详情

配置与耗材		
配件类型	名称	规格
雾化器	石英同心雾化器组件	2.0mL/min
雾化室	石英旋流雾化室	
接口	垂直型雾化室连接管	
炬管	垂直型炬管	
中心管	石英中心管	2.0mm
泵管	非扩口标准进样管	内径：1.02mm
	非扩口标准排废管	内径：1.52mm
进样配件	样品管	内径：0.8mm
	泵管连接管	内径：0.75mm

二、EXPEC 790S 型超级微波化学工作站配置详情

配置与耗材		
配件类型	名称	规格
消解管套装	18 位 15ml 消解管套装-TFM (Φ16mm-H110mm)	15 mL
消解管支架	18 位消解管架 (TFM 材质&适配 18×15mL 消解管)	15 mL
内衬桶	消解腔内衬桶-TFM	材质: TFM
辅助设备	多孔微机温控赶酸装置 (36 孔 15 mL 专用)	15 mL

三、试剂及标准品

产品类型	名称	规格
标准品	Al 标准溶液	1000 µg/mL
	Ca 标准溶液	1000 µg/mL
	Cd 标准溶液	1000 µg/mL
	Co 标准溶液	1000 µg/mL
	Cr 标准溶液	1000 µg/mL
	Cu 标准溶液	1000 µg/mL
	Fe 标准溶液	1000 µg/mL
	Hg 标准溶液	1000 µg/mL
	K 标准溶液	1000 µg/mL
	Mg 标准溶液	1000 µg/mL

	Mn 标准溶液	1000 µg/mL
	Na 标准溶液	1000 µg/mL
	Ni 标准溶液	1000 µg/mL
	Pb 标准溶液	1000 µg/mL
	Zn 标准溶液	1000 µg/mL

杭州谱育科技发展有限公司